

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-001323

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl. C01G 45/00
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 10-102307 (71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1998 (72)Inventor : FUKAI KIYOSHI
KIRA YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 09113363 Priority date : 14.04.1997 Priority country : JP

(54) LITHIUM MANGANATE PARTICULAR COMPOSITION, ITS PRODUCTION AND LITHIUM ION SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a particular composition having a narrow particle size distribution, a large specific surface area and a uniform composition, and useful as powder for a positive electrode active material for a lithium ion secondary cell, a method for producing it, and the lithium ion secondary cell using the composition.

SOLUTION: This particular composition is composed of secondary particles comprising coalescence of primary particles, and the primary particles are expressed by the formula: $\text{LiMn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_y$ [(x) is a rational number of 0-0.25; (y) is a rational number of 1.875-2.25; A is selected from the group of B, Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Hf, Ta and Pb.] and each particle is substantially spherical, and the particles have 0.1-5 μm average particle diameter, and each of the secondary particles is substantially spherical and has 1-100 μm average particle diameter and 0.1-10 m^2/g specific surface area.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2870741

[Date of registration] 08.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2870741号

(45) 発行日 平成11年(1999) 3月17日

(24) 登録日 平成11年(1999) 1月8日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 1 G 45/00

C 0 1 G 45/00

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

4/58

4/58

10/40

10/40

Z

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-102307

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月14日

(65) 公開番号 特開平11-1323

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

審査請求日 平成10年(1998) 4月14日

(31) 優先権主張番号 特願平9-113363

(32) 優先日 平 9 (1997) 4月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西 1 丁 1 番23号

(72) 発明者 深井 清志

堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式
会社内

(72) 発明者 吉良 義行

堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 安富 康男 (外 2 名)

審査官 大工原 大二

(56) 参考文献 特開 平 9 - 86933 (J P, A)

特開 平10-64520 (J P, A)

特開 平 7 - 307155 (J P, A)

特開 平 9 - 124321 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マンガン酸リチウム粒子状組成物及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一次粒子が集合してなる二次粒子からなる粒子状組成物であって、前記一次粒子は、下記一般式 (1) ;

$$\text{LiMn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_y \quad (1)$$

(式中、x は、0 ~ 0.25 の有理数を表す。y は、1.875 ~ 2.25 の有理数を表す。A は、B、Mg、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta 及び Pb からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を表す。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物からなる粒子であり、前記一次粒子は、実質的に球状であり、前記一次粒子の平均粒子径は、0.1 ~ 5 μm であり、前記二次粒子は、実質的に球状であり、前記二次粒

子の平均粒子径は、1 ~ 100 μm であり、前記二次粒子の比表面積は、0.1 ~ 10 m² / g であることを特徴とする粒子状組成物。

【請求項 2】 オキシ水酸化マンガンからなる粒子状組成物を、水酸化リチウム水溶液中に分散させた後、加熱処理を行うことよりなる請求項 1 記載の粒子状組成物の製造方法であって、前記オキシ水酸化マンガンからなる粒子状組成物は、一次粒子が集合してなる二次粒子からなる粒子状組成物であり、前記一次粒子は、下記一般式 (2) ;

$$\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_y\text{H} \quad (2)$$

(式中、x は、0 ~ 0.25 の有理数を表す。y は、1.875 ~ 2.25 の有理数を表す。A は、B、Mg、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、R

u、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbからなる群より選択される少なくとも1種の元素を表す。)で表されるオキシ水酸化マンガンからなるものであり、前記オキシ水酸化マンガンからなる粒子状組成物は、B、Mg、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbからなる群より選択される少なくとも1種の元素を、マンガン1g原子に対し、0~1/3g原子含有するものであることを特徴とする粒子状組成物の製造方法。

【請求項3】 水酸化リチウム水溶液中に分散されたオキシ水酸化マンガンからなる粒子状組成物の濃度が、0.05~10mol/Lである請求項2記載の粒子状組成物の製造方法。

【請求項4】 水酸化リチウムとオキシ水酸化マンガンとのモル比が、(水酸化リチウム)/(オキシ水酸化マンガン)=1/1~20/1である請求項2又は3記載の粒子状組成物の製造方法。

【請求項5】 加熱処理の温度が、100~215℃である請求項2、3又は4記載の粒子状組成物の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の粒子状組成物の製造方法であって、請求項2、3、4又は5により得られた粒子状組成物を、更に、乾式焼成処理することを特徴とする粒子状組成物の製造方法。

【請求項7】 請求項1記載の粒子状組成物を、正極活物質として用いてなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池の正極活物質用材料として用いることができる粒子状組成物、及び、粒子状組成物の新規な製造方法、また、それを用いてなるリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムマンガン複合酸化物は、高出力、高エネルギー密度電池として、例えば、ノート型パソコン、PHS、携帯電話等に使用されているリチウムイオン二次電池に使用する正極活物質として近年注目されている材料の1つである。このものは、例えば、「超音波噴霧分解法による球状 LiCoO_2 微粉体の合成とリチウム二次電池用活物質への応用」(荻原隆、斉藤善彦、柳川昭明、小形信男、吉田幸吉、高島正之、米沢晋、水野泰晴、永田憲史、小川賢治著；ジャーナル・オブ・ザ・セラミック・ソサイエティ・オブ・ジャパン (Journal of the Ceramic Society of Japan) 101巻、1159~1163頁(1993年)(以下、「文献1」とい

う。))に記載されているように、 LiMO_2 (式中、Mは、Cr、Mn、Ni、Fe、Co又はVである。)で表される一群の化合物にあって、 LiCoO_2 と同様にとりわけ充電電圧が高いので、正極活物質として極めて好適である。なかでも、 LiMnO_2 は、資源として豊富で安価なマンガンを用いているのでコスト的に有利と考えられる。

【0003】 LiMnO_2 の製造方法として、特開平5-242889号公報には、 Li_2MnO_3 と MnO を等モル混合して不活性ガス中で焼成する方法、 LiOH と MnOOH を等モル混合して不活性ガス中で焼成する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、 N_2 気流中等の酸素のない雰囲気でのみ合成が可能であり、雰囲気を限定し合成する必要があった。

【0004】また、タブチら著、ソリッドステート(Solid State)、89巻、53-63頁(1996年)には、 LiOH と MnOOH を LiOH の大過剰下で水熱反応することにより、 LiMnO_2 を得る方法が記載されている。しかしながら、この方法では、仕込みの Li/Mn 比が5.0という LiOH 大過剰下でないと LiMnO_2 単相が得られず、経済性、操作性に問題があった。

【0005】特開平7-101728号公報には、粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子から成り、BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の層状 LiMnO_2 及びその製造方法が開示されている。しかしながらこのものは、単に粒径を規定するに止まるものであったので、粒子が凝集して分散性が良くないため、実用電池において高密度充填することが困難であるという欠点を有していた。

【0006】ところで、リチウムイオン二次電池の正極活物質として粉体を使用する場合には、例えば、文献1の1159頁に記載されているように、負極に対する安定性や内部抵抗、感度、充放電中の応答速度等の特性に対して、高い信頼性と再現性を得るために、粒度分布が狭く、均一組成である粉体を高密度充填する必要がある。特に、実用電池においては、粉体を充填できる容積は一定である。従って、正極活物質の単位重量当たりの電池性能に差がないとすると、充填性が高く、かつ、粉体の比表面積が大きいほど、多くの電気量を取り出すことができる。このため、充填性が高く、比表面積が大きい粉体であることが、諸特性に対して高い信頼性と再現性を有し、かつ、高出力のリチウムイオン二次電池を製造するうえで極めて重要である。

【0007】しかしながら、上述のリチウムマンガン複合酸化物は、いずれも、一次粒子が凝集し、分散性が悪いため、実用電池において高密度充填するのが困難であった。

【0008】 LiMnO_2 の製造方法として汎用されているものに、仮焼法によるものがある。例えば、欧州特許公開公報736918A1号公報には、粒径1~10

0.1 μmのLiMnO₂が二次電池の正極材として好適である旨が開示されている。ソリッド・ステート・イオンニクス (Solid State Ionics) 89巻 (1996) 127~137頁には、LiOHとMn₂O₃の混合物を仮焼してLiMnO₂を合成する技術が開示されており、そのTable 1には1~10 μm、比表面積0.51~0.77 m²/gのものが開示されている。特開平8-37027号公報には、LiOHとδ-MnOOH又はLiOHとMn₂O₃を仮焼してLiMnO₂を製造する技術が開示されている。

【0009】しかしながら、これら仮焼法により製造されたLiMnO₂は、製造後に粉砕する必要性があり、また、粉砕した粒子は、実質的に球状の粒子ではないので充填性に劣り、充放電容量が低くなる欠点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、リチウムイオン二次電池用の正極活物質用粉体として好適な、粒度分布が狭く、比表面積が大きく、かつ、均一組成である粒子状組成物及びその製造方法、並びに、これを用いてなるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、一次粒子が集合してなる二次粒子からなる粒子状組成物であって、上記一次粒子は、下記一般式(1)；



(式中、xは、0~0.25の有理数を表す。yは、1.875~2.25の有理数を表す。Aは、B、Mg、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbからなる群より選択される少なくとも1種の元素を表す。)で表されるリチウムマンガン複合酸化物からなるものであり、上記一次粒子は、実質的に球状であり、上記一次粒子の平均粒子径は、0.1~5 μmであり、上記二次粒子は、実質的に球状であり、上記二次粒子の平均粒子径は、1~100 μmであり、上記二次粒子の比表面積は、0.1~10 m²/gである粒子状組成物である。また、本発明は、オキシ水酸化マンガンからなる粒子状組成物を水酸化リチウム水溶液中に分散させた後、加熱処理を行う粒子状組成物の製造方法である。更に、本発明は、上記粒子状組成物を正極活物質として用いてなるリチウムイオン二次電池である。以下に本発明を詳述する。

【0012】本発明の粒子状組成物は、上記一般式

(1)で表されるリチウムマンガン複合酸化物よりなる。上記xは、0~0.25の有理数である。上記yは、1.875~2.25の有理数である。yはA元素の価数により、また、xの値により上記範囲の値をとるものである。

【0013】本発明の粒子状組成物は、上記一般式

(1)において、x=0、y=2に相当するLiMnO₂で表される組成を有するリチウムマンガン複合酸化物からなるものであってもよく、上記一般式(1)において、0<x≤0.25、かつ、1.875≤y≤2.25に相当する組成を有するリチウムマンガン複合酸化物からなるものであってもよい。

【0014】上記一般式(1)において、0<x≤0.25、かつ、1.875≤y≤2.25に相当する組成を有するリチウムマンガン複合酸化物からなるものである場合、本発明の粒子状組成物は、Mn原子以外に、B、Mg、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbからなる群より選択される少なくとも1種の原子を含むことができる。

【0015】上記一般式(1)において、0<x≤0.25、かつ、1.875≤y≤2.25に相当する組成を有するリチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、LiMn_{0.9}Co_{0.1}O₂、LiMn_{0.95}V_{0.05}O_{2.05}、LiMn_{0.98}V_{0.02}O_{2.02}、LiMn_{0.85}Fe_{0.15}O₂、LiMn_{0.95}Ni_{0.05}O₂、LiMn_{0.97}Ti_{0.03}O_{2.015}、LiMn_{0.97}Cu_{0.03}O_{1.985}、LiMn_{0.98}Sb_{0.02}O_{2.02}、LiMn_{0.90}B_{0.10}O₂、LiMn_{0.95}Mg_{0.05}O_{1.975}、LiMn_{0.80}Fe_{0.20}O₂、LiMn_{0.99}Ta_{0.01}O₂等を挙げることができる。

【0016】上記リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造は、斜方晶であり、そのX線回折パターンは、JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards) カードのNo. 35-749に記載されているLiMnO₂と同様である。

【0017】本発明の粒子状組成物は、上記一次粒子が実質的に球状であり、上記一次粒子の平均粒子径が、0.1~5 μmである。本明細書中、「実質的に球状」とは、現実には形状が層状であったとしても、顕微鏡では球状として観察され、物理的性質が球状であるとした性質と同一であるものをいう。上記一次粒子の平均粒子径が0.1 μm未満であると、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、充填率が低く、従って、電池の単位容積当たりの電気容量が低くなる。上記一次粒子の平均粒子径が5 μmを超えると、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、電気容量が不十分であるため、上記範囲に限定される。好ましくは、0.2~3 μmである。

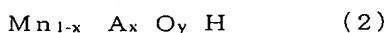
【0018】本発明の粒子状組成物は、上記一次粒子が集合してなる上記一次粒子が実質的に球状であり、上記二次粒子の平均粒子径が、1~100 μmであり、上記二次粒子の比表面積が、0.1~10 m²/gである。

上記二次粒子の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満であると、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、充填率が低く、従って、電池の単位容積当たりの電気容量が低くなる。上記二次粒子の平均粒子径が、 $100\mu\text{m}$ を超えると、その粒子がポリプロピレン等の高分子フィルムからなる負極と正極のセパレーターを貫通し、短絡を生じるおそれがあるので、上記範囲に限定される。好ましくは、 $1\sim 30\mu\text{m}$ である。上記二次粒子の比表面積が、 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、比表面積が小さすぎて、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用した場合に、急速に多くの電気量を取り出すことができず、上記二次粒子の比表面積が、 $10\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、安定性、安全性に問題が生じるおそれがあるので、上記範囲に限定される。好ましくは $0.1\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0019】本発明の粒子状組成物は、上記一次粒子の平均粒子径が上記範囲内にあるので、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用した際の負極に対する安定性、内部抵抗、感度、充放電中の応答速度等の特性に対して高い信頼性と再現性とを得ることができる。また、上記二次粒子の平均粒子径が上記範囲内にあるので、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用した場合、高充填を実現でき、高い単位容積当たりの電気容量の電池を得ることができ、上記二次粒子の比表面積が上記範囲内にあるので、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用した場合、安定して多くの電気量を取り出すことができる。

【0020】本発明においては、オキシ水酸化マンガンからなる粒子状組成物を、水酸化リチウム水溶液中に分散させた後、加熱処理を行うことによりリチウムマンガン複合酸化物からなる粒子状組成物を製造することができる。

【0021】本発明に使用される上記オキシ水酸化マンガンとしては特に限定されず、例えば、一次粒子が集合してなる二次粒子の平均粒子径が、 $1\sim 100\mu\text{m}$ である下記一般式(2)；



(式中、 x は、 $0\sim 0.25$ の有理数を表す。 y は、 $1.875\sim 2.25$ の有理数を表す。 A は、 B 、 Mg 、 Al 、 Si 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ru 、 Sn 、 Sb 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Hf 、 Ta 及び Pb からなる群より選択される少なくとも1種の元素を表す。)で表され、上記一般式(2)の A は、 B 、 Mg 、 Al 、 Si 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ru 、 Sn 、 Sb 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Hf 、 Ta 及び Pb からなる群より選択される少なくとも1種の元素を、マンガン 1g 原子に対し、 $0\sim 1/3\text{g}$ 原子含有するものであるもの等を挙げることができる。上記マ

ンガン 1g 原子に対して上記含有される少なくとも1種の元素の含有量が、 $1/3\text{g}$ を超えると、リチウムイオン二次電池に使用した場合、充放電容量が著しく低下する。

【0022】ここで定義するオキシ水酸化マンガンとは、 $x=0$ の場合、 MnOOH で表されるが、これは $\text{Mn}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ のことを指す。即ち、オキシ水酸化マンガンは、一般に三酸化マンガン(Mn_2O_3)に1分子の水分子を有しているものを指すが、水分子は1未満でも1以上でもよい。もちろん本発明でいうオキシ水酸化マンガンに相当する $0<x\leq 0.25$ の場合も同様である。上記一般式(2)では、オキシ水酸化マンガンの代表として水分子1分子を有する場合を表記しているが、上記理由からこれに限定されるものではない。

【0023】上記オキシ水酸化マンガンは、例えば、硝酸マンガン、塩化マンガン、硫酸マンガン等の2価のマンガンを含む化合物をアルカリで中和したものを空気に酸素、過酸化水素等の酸化剤で酸化することにより得ることができる。また、上記オキシ水酸化マンガンの製造方法としては特に限定されないが、例えば、上記2価のマンガン化合物の水溶液、又は、2価のマンガン化合物とA元素化合物の混合物水溶液を炭酸化した後、アルカリ処理し、最後に酸化処理する方法等を挙げることができる。更に、市販のオキシ水酸化マンガンを使用することもできる。

【0024】本発明の製造方法においては、上記オキシ水酸化マンガンを上記水酸化リチウム水溶液中に分散させる。上記水酸化リチウム水溶液は、水溶液中にリチウムイオンと水酸イオンとを含有するものである。このものは、水溶液中でリチウムイオンと水酸イオンを生成することができる化合物、例えば、水酸化リチウム、酸化リチウム、金属リチウム等を水に溶解して調製することができる。本明細書中、「水酸化リチウム水溶液」とは、上記水溶液中でリチウムイオンと水酸イオンとを生成することができる化合物を水に溶解して調製したものを意味する。本発明においては、リチウム源として、上記水溶液中でリチウムイオンと水酸イオンとを生成することができる化合物を使用する。

【0025】上記オキシ水酸化マンガンの分散液中の濃度は特に限定されないが、通常、 $0.05\sim 10\text{mol/L}$ が好ましい。製造工程における操作性や経済性の点から、より好ましくは、 $0.1\sim 5\text{mol/L}$ である。

【0026】上記水酸化リチウム水溶液と上記オキシ水酸化マンガンとのモル比は、反応後、残余のリチウム源を回収することができるので、(水酸化リチウム)/(オキシ水酸化マンガン) ≥ 1 であれば特に限定されず、製造工程における操作性や経済性の点から(水酸化リチウム)/(オキシ水酸化マンガン) $=1/1\sim 20/1$ が好ましい。より好ましくは、(水酸化リチウム)/(オキシ水酸化マンガン) $=1/1\sim 10/1$ であ

り、更に好ましくは、(水酸化リチウム)/(オキシ水酸化マンガン) = 1/1 ~ 5/1 である。

【0027】本発明の製造方法においては、上記水酸化リチウム水溶液と上記オキシ水酸化マンガンとのモル比が、(水酸化リチウム)/(オキシ水酸化マンガン) < 1 であると、得られる粒子状組成物中のマンガンとA元素との合計の含有量をリチウムの含有量よりも多くすることができる。

【0028】本発明の製造方法においては、上記分散液に、更に、B、Mg、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbからなる群より選択される少なくとも1種の元素からなる化合物を分散させることにより、上記一般式(1)において、 $0 < x \leq 0.25$ に相当する組成を有する粒子状組成物を得ることができる。上記化合物としては特に限定されず、例えば、上記元素の単体、水酸化物、酸化物等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上併用して用いてもよい。上記化合物の添加量は、分散液中、原子比で、マンガン原子と上記化合物中の上記元素の原子との和に対して、上記元素の原子の割合が0.25以下となる量とすることができる。

【0029】本発明の製造方法においては、上記分散液中の水酸イオンの濃度が高いほうが反応性がよいので、更に水酸イオンを生成することができる化合物を上記分散液に添加してもよい。上記水酸イオンを生成することができる化合物としては特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム等を挙げることができる。

【0030】本発明においては、上記粒子状組成物は、オキシ水酸化マンガン粒子粉末を水酸化リチウム水溶液中に分散させた後、加熱処理を行うことによって製造することができるが、上記加熱処理における加熱温度は、 $100 \sim 215^\circ\text{C}$ が好ましい。 100°C 未満であると、反応が完結するまでに長時間を要し、 215°C を超えると、水蒸気圧が極めて高くなり、反応容器の耐圧性を保たなければならず、装置コストの点から経済性に問題がある。製造工程における操作性や経済性の点から、より好ましくは、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ である。加熱温度が 100°C を超える場合には、耐圧容器を反応容器として使用し、上記水分散液の沸騰を抑制する必要がある。上記加熱処理における反応時間は、加熱温度により異なるが、数分~数日である。上記加熱処理は、分散液を攪拌しながら行ってもよい。

【0031】本発明の製造方法においては、上記加熱処理後、分離操作が可能である温度まで反応液を冷却し、濾過等の分離方法を用いて沈澱を分離し、充分に水洗、乾燥することにより、目的の粒子状組成物の粉末を得ることができる。また、目的により、水洗せずに乾燥させ

ることもできる。上記乾燥の温度は、粒子状組成物の吸着水分を充分除去することができれば特に限定されない。

【0032】また、必要に応じて、乾燥後の生成物に乾式焼成処理を施してもよい。上記乾式焼成処理により、得られる粒子状組成物の結晶化度を更に高めることができ、また、一次粒子の大きさや二次粒子の大きさを調整することができるので、所望の電池特性に合致した粒子状組成物を得ることができる。上記乾式焼成処理は、乾燥後、得られる粒子状組成物を回収した後に行ってもよく、乾燥工程と同時に行ってもよい。また、上記乾式焼成処理は空气中、窒素中、アルゴン中等、任意にコントロールされた雰囲気中に行ってもよい。上記濾過等により分離された液相は、回収して再利用することができる。また、処理後に廃棄することもできる。

【0033】本発明の製造方法は、粒子状組成物を製造するのに従来用いられている高温での固相反応とは異なり、粒子が融着することがなく、また、粒子の大きさのよく揃った粒子状組成物を製造することができる。このため、従来行われていた粒子の粉碎処理の必要がなく、粒径分布の狭い粒子状組成物を得ることができる。

【0034】本発明の製造方法により、組成が均一であり、結晶構造の均一性に優れた粒子状組成物を得ることができる。上記粒子状組成物は、固相法に比して低温で、しかも分散媒体中での反応で製造されるため、その比表面積が高く保たれる。また、本発明の製造方法で使用する上記オキシ水酸化マンガンとしては、一次粒子が集合してなる球状の二次粒子の平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である上記一般式(2)で表されるものを原料とすれば、リチウムイオン二次電池の正極活物質として優れたリチウムマンガン複合酸化物を得ることができる。

【0035】上記正極活物質は、通常、上記粒子状組成物に、導電材、結着材、フィラー等を添加し、混練して得た混練ペーストとして使用される。上記導電材としては、リチウムイオン二次電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、金属粉、金属繊維、ポリフェニレン誘導体等を挙げることができる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記導電材の添加量は特に限定されないが、通常、上記混練ペースト中、 $1 \sim 50$ 重量%が好ましい。より好ましくは、 $2 \sim 30$ 重量%である。

【0036】上記結着材としては特に限定されず、例えば、デンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロースポリビニルクロライド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPD

M)、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上併用して用いてもよい。上記結着材の添加量は特に限定されないが、通常、上記混練ペースト中、1~50重量%が好ましい。より好ましくは、2~30重量%である。

【0037】上記フィラーとしては、リチウムイオン二次電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば特に限定されず、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー；ガラス、炭素等の繊維等を挙げることができる。上記フィラーの添加量は特に限定されないが、通常、上記混練ペースト中、0~30重量%が好ましい。

【0038】本発明のリチウムイオン二次電池において、負極電極材料としては、通常のリチウムイオン二次電池に使用されているものであれば特に限定されず、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素等を挙げることができる。

【0039】本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質として、実質的に球状の一次粒子が集合してなる実質的に球状粒子であり、上記一次粒子の平均粒子径は、0.1~5 μm であり、上記二次粒子の平均粒子径は、1~100 μm であり、比表面積は、0.1~10 m^2/g であって、粒径分布が狭い粒子状組成物を使用しているので、負極に対する安定性、内部抵抗、感度、充放電中の応答速度、電気容量等の特性に対して高い信頼性と再現性とを得ることができる。

【0040】本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば、ノート型パソコン、携帯電話、コードレスフォン、ビデオムービー、液晶テレビ、電気シェーバー、携帯ラジオ、ヘッドホンステレオ、バックアップ電源、メモリーカード等の電子機器；ペースメーカー、補聴器等の医療機器等に好適に使用することができる。

【0041】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0042】実施例1

一次粒子が集合してなる二次粒子が平均粒子径2 μm の炭酸マンガンのスラリーに窒素気流下、水酸化ナトリウム溶液を添加、中和して得られた水酸化マンガンを経過スラリー中、空気を吹き込みつつ酸化を行い、オキシ水酸化マンガンのケーキを得た。このオキシ水酸化マンガンの二次粒子の平均粒子径は、2 μm であった。上記オキシ水酸化マンガン0.5モルに水酸化リチウム10モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加えて全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度100℃、加熱処理時間96時間で水熱処理した。上記処理の処理条件を表1にまとめた。反応終了

後、スラリーを濾過、水洗し、100℃で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認された。また、SEM像観察により球状の二次粒子であることが確認された。本実施例の一次粒子の平均粒子径及び二次粒子の形状、平均粒子径、比表面積、粒子の状態を表2に示した。

【0043】上記平均粒子径及び上記比表面積は、下記の方法により測定した。

平均粒子径の測定

走査型電子顕微鏡(JSM-840F、日本電子社製)を用いて撮影し、電子顕微鏡写真から、任意の200個の一次粒子を選び出し、その長径の加重平均を平均粒径とした。

比表面積の測定

表面積測定装置(Monosorb、Quontachrome社製)を用いて測定した。

【0044】実施例2

マンガンとコバルトをモル比で0.9:0.1の比率で混合した炭酸塩を用いる他は実施例1と同様の方法で、オキシ水酸化マンガン($\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{OOH}$)を得た。得られたオキシ水酸化マンガンは一次粒子が集合した実質的に球状の二次粒子であり、二次粒子の平均粒子径は5 μm であった。上記オキシ水酸化マンガン1モルに水酸化リチウム10モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度120℃、加熱処理時間48時間で水熱処理した。上記処理の処理条件を表1にまとめた。反応終了後、スラリーを濾過、水洗し、100℃で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認された。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に示した。

【0045】実施例3

マンガンと鉄をモル比で0.8:0.2の比率で混合した炭酸塩を用いる他は実施例1と同様の方法で、オキシ水酸化マンガン($\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{OOH}$)を得た。得られたオキシ水酸化マンガンは一次粒子が集合した実質的に球状の二次粒子であり、二次粒子の平均粒子径は10 μm であった。上記オキシ水酸化マンガン1モルに水酸化リチウム5モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度150℃、加熱処理時間24時間で水熱処理した。上記処理の処理条件を表1にまとめた。反応終了後、スラリーを濾過、水洗し、100℃で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認された。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に示した。

【0046】実施例4

マンガンとニッケルをモル比で0.95:0.05の比率で混合した炭酸塩を用いる他は実施例1と同様の方法で、オキシ水酸化マンガン ($\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{OOH}$) を得た。得られたオキシ水酸化マンガンは一次粒子が集合した実質的に球状の二次粒子であり、二次粒子の平均粒子径は $10\mu\text{m}$ であった。上記オキシ水酸化マンガン3モルに水酸化リチウム6モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度 200°C 、加熱処理時間4時間で水熱処理した。上記処理の処理条件を表1にまとめた。反応終了後、スラリーを濾過、水洗し、 100°C で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認された。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に示した。

【0047】実施例5

マンガンとバナジウムをモル比で0.98:0.02の比率で混合した炭酸塩を用いる他は実施例1と同様の方法で、オキシ水酸化マンガン ($\text{Mn}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{OOH}$) を得た。得られたオキシ水酸化マンガンは、一次粒子が集合した実質的に球状の二次粒水酸化マンガンを得た。得られたオキシ水酸化マンガンは一次粒子が集合した実質的に球状の二次粒子であり、二次粒子の平均粒子径は $50\mu\text{m}$ であった。上記オキシ水酸化マンガン5モルに水酸化リチウム6モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度 200°C 、加熱処理時間24時間で水熱処理した。上記処理の処理条件を表1にまとめた。反応終了後、スラリーを濾過、水洗し、 100°C で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認された。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に示した。

【0048】実施例6

実施例4で得られたリチウムマンガン複合酸化物粉末10gをアルミナルツボ中に入れ、電気炉中、空気雰囲気、 150°C 、10時間乾式加熱を行った。上記処理の処理条件を表1にまとめた。得られた粉末は、融着のない粉末で、X線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認された。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に示した。

【0049】実施例7

実施例1で得られたリチウムマンガン複合酸化物粉末10gをアルミナルツボ中に入れ、電気炉中、窒素雰囲気、 450°C 、15時間乾式加熱を行った。上記処理の処理条件を表1にまとめた。得られた粉末は、融着のない粉末で、X線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認された。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に

示した。

【0050】実施例8

実施例1と同様に方法で、オキシ水酸化マンガン (MnOOH) を得た。得られたオキシ水酸化マンガンは、一次粒子が集合した実質的に球状の二次粒子であり、二次粒子の平均粒径は、 $10\mu\text{m}$ であった。このオキシ水酸化マンガン3モルに水酸化リチウム6モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度 200°C 、加熱処理時間4時間で水熱処理した。上記処理の処理条件を表1にまとめた。反応終了後、スラリーを濾過後、水洗し、 100°C で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認された。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に示した。

【0051】実施例9

マンガンとアルミニウムをモル比で0.95:0.05となるような割合で混合した炭酸塩を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、オキシ水酸化マンガン ($\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{OOH}$) を得た。得られたオキシ水酸化マンガンは、一次粒子が集合した実質的に球状の二次粒子であり、粒状物粒子の平均粒径は、 $30\mu\text{m}$ であった。このオキシ水酸化マンガン5モルに水酸化リチウム6モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱温度 200°C 、加熱処理時間12時間で水熱処理した。上記の処理条件を表1にまとめた。反応終了後、スラリーを濾過、水洗し、 100°C で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認された。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に示した。

【0052】実施例10

マンガンとクロムをモル比で0.95:0.05となるような割合で混合した炭酸塩を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、オキシ水酸化マンガン ($\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{OOH}$) を得た。得られたオキシ水酸化マンガンは、一次粒子が集合した実質的に球状の二次粒子であり、粒状物粒子の平均粒径は、 $80\mu\text{m}$ であった。このオキシ水酸化マンガン5モルに水酸化リチウム6モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱温度 200°C 、加熱処理時間12時間で水熱処理した。上記の処理条件を表1にまとめた。反応終了後、スラリーを濾過、水洗し、 100°C で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認された。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に示した。

【0053】比較例1

(第33回電池討論会(1992)講演要旨集第15～16頁の追試)市販のオキシ水酸化マンガン1モルと水酸化リチウム1モルを乾式で混合した。上記混合物をアルミナルツボの中に入れ、電気炉中、窒素雰囲気で、450℃、15時間乾式焼成処理を行った。上記処理の処理条件を表1にまとめた。得られた粉末は、X線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物のパターンであったが、この粉末は粒子同士が互いに融着した固い塊状物であった。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に示した。

【0054】比較例2

市販のオキシ水酸化マンガン3モルに水酸化リチウム6

モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度250℃、加熱処理時間4時間で水熱処理した。上記の処理条件を表1にまとめた。反応終了後、スラリーを濾過、水洗し、100℃で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、リチウムマンガン複合酸化物と同様のパターンであることが確認されたが、粉末は二次粒子を形成していない一次粒子同士が互いにばらばらに存在する粉末状の粒子であった。実施例1と同様の測定を行い、結果を表2に示した。

【0055】

【表1】

	湿式加熱処理				乾式加熱処理		
	オキシ水酸化マンガン濃度 (mol/l)	仕込み Li/Mn (mol/l)	加熱処理温度 (℃)	加熱処理時間 (時間)	加熱処理温度 (℃)	加熱処理時間 (時間)	雰囲気
実施例1	0.5	20	100	96	—	—	—
実施例2	1	10	120	48	—	—	—
実施例3	1	5	150	12	—	—	—
実施例4	3	2	200	4	—	—	—
実施例5	5	1.2	200	24	—	—	—
実施例6	5	1.2	200	12	150	10	空気
実施例7	0.5	20	100	96	450	15	窒素
実施例8	3	2	200	4	—	—	—
実施例9	5	1.2	200	12	—	—	—
実施例10	5	1.2	200	12	—	—	—
比較例1	—	—	—	—	450	15	窒素
比較例2	3	2	250	4	—	—	—

【0056】

【表2】

	粒子 形状	一次粒子の 平均粒子径 (μm)	二次粒子の 平均粒子径 (μm)	粒子の比 表面積 (m^2/g)	X線回折	粒子の 状態
実施例1	球状	0.1	2	9	リチウムマンガン複合酸化物	分散性良
実施例2	球状	0.1	5	9	リチウムマンガン複合酸化物	分散性良
実施例3	球状	0.1	10	8	リチウムマンガン複合酸化物	分散性良
実施例4	球状	0.1	10	9	リチウムマンガン複合酸化物	分散性良
実施例5	球状	0.2	50	4	リチウムマンガン複合酸化物	分散性良
実施例6	球状	0.2	10	6	リチウムマンガン複合酸化物	分散性良
実施例7	球状	2	2	0.2	リチウムマンガン複合酸化物	分散性良
実施例8	球状	0.1	10	0.2	リチウムマンガン複合酸化物	分散性良
実施例9	球状	0.2	30	4	リチウムマンガン複合酸化物	分散性良
実施例10	球状	0.2	80	5	リチウムマンガン複合酸化物	分散性良
比較例1	塊状	—	—	5	リチウムマンガン複合酸化物	融着は固い塊状物
比較例2	粉状	0.3	0.3	7	リチウムマンガン複合酸化物	—

【0057】実施例6で得られたリチウムマンガン複合酸化物の電子顕微鏡写真を図1に示した。また、実施例6で得られたリチウムマンガン複合酸化物のX線回折チャートを図2に示した。比較例1で得られたリチウムマンガン複合酸化物の電子顕微鏡写真を図3に示した。

【0058】実施例11 リチウムイオン二次電池の製造(1)

実施例6で得られたリチウムマンガン複合酸化物、アセチレンブラック、及び、テフロンを、87:6.5:6.5の重量比でよく混練し、清浄なステンレスメッシュ(20mm ϕ)に均一に塗布し、その後、200kg/cm²で圧着した後、減圧下、150℃で約17時間乾燥して、正極を作製した。負極として、金属リチウム箔(20mm ϕ 、0.2mm厚み)を、セパレーターとして不織布及びポリプロピレンマイクロフィルムを用いた。また、電解液は、1MのLiClO₄のプロピレンカーボネート溶液と1,2-ジメトキシエタンとの混合液(1:1)で水分を20ppm以下にしたものを、セパレーターに含浸して用いた。これらの構成要素を図4に示した電池に組み込んだ。

【0059】上記方法により作製した電池を用いて、0.2mA/cm²の一定電流で、電池電圧が4.3~2.0Vの間で充放電を繰り返した。この正極材フィルムの正極活物質の密度、充放電サイクルの3回目の単位体積当たりの放電容量、単位重量当たりの放電容量を表

3に示した。

【0060】実施例12 リチウムイオン二次電池の製造(2)

実施例8で得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いたこと以外は実施例11と同様にして、二次電池を製造した。製造した電池を用いて、0.2mA/cm²の一定電流で、電池電圧が4.3~2.0Vの間で充放電を繰り返した。結果を表3に示した。

【0061】比較例3 リチウムイオン二次電池の製造(3)

比較例1で得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いたこと以外は実施例11と同様にして、二次電池を製造した。製造した電池を用いて、0.2mA/cm²の一定電流で、電池電圧が4.3~2.0Vの間で充放電を繰り返した。結果を表3に示した。

【0062】比較例4 リチウムイオン二次電池の製造(4)

比較例2で得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いたこと以外は実施例11と同様にして、二次電池を製造した。製造した電池を用いて、0.2mA/cm²の一定電流で、電池電圧が4.3~2.0Vの間で充放電を繰り返した。結果を表3に示した。

【0063】

【表3】

	正極材のフィルム中 正極材活物質密度 (g/cm^3)	3サイクル目単位体積 当たり放電容量 (mAh/cm^3)	3サイクル目単位重量 当たり放電容量 (mAh/g)
実施例11	1.7	320	190
実施例12	1.7	330	195
比較例3	1.5	230	150
比較例4	1.2	230	195

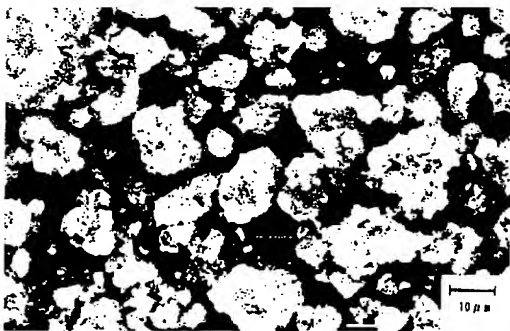
【0064】

【発明の効果】本発明は上述のとおりであるので、粒度分布が狭く、比表面積が大きく、かつ、均一組成であり、リチウムイオン二次電池の正極活物質として好適に使用することができる粒子状組成物を効率よく得ることができる。また、本発明の粒子状組成物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、多くの電氣量を取り出すことができ、電子機器、医療機器等に好適に使用することができる。本発明は、仮焼法ではなく水熱法を適用したことにより独特の効果を奏することができるようになったものである。

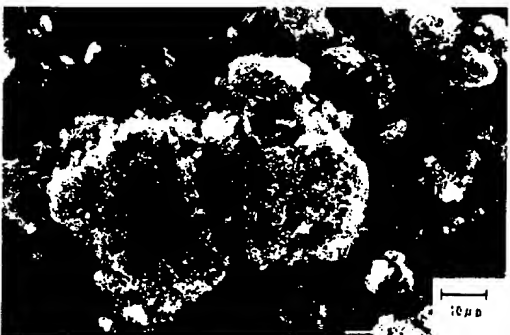
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例6の粒子状組成物の電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図3】



【図2】実施例6の粒子状組成物のX線回折チャートである。縦軸は、X線強度 (cps) であり、横軸は、回折角 (2θ) である。

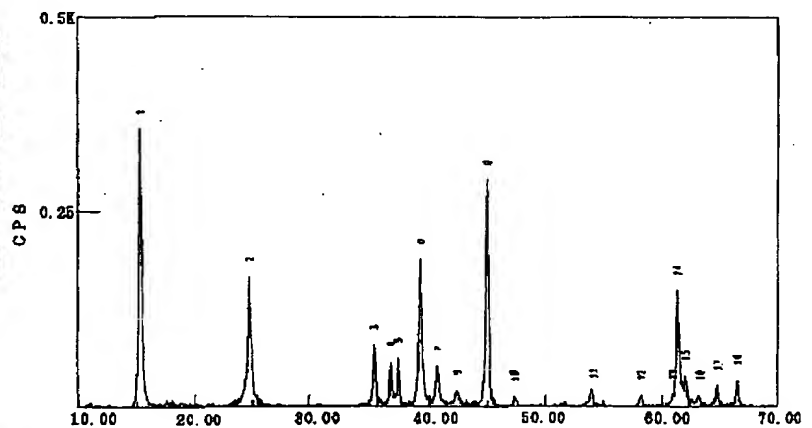
【図3】比較例1で得られた塊状物粒子の電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例11のリチウムイオン二次電池の構成を表す断面図である。

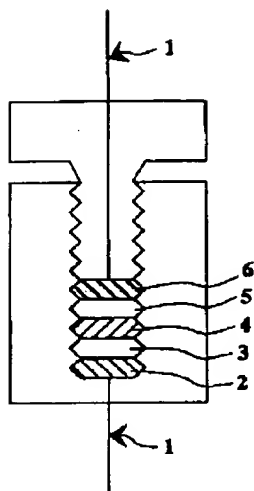
【符号の説明】

- 1 リード線
- 2 正極集電用メッシュ
- 3 正極
- 4 セパレーター
- 5 負極
- 6 負極集電用メッシュ

【図2】



【図 4】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

C01G 45/00

H01M 4/58